PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A61K 7/13

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 98/20847

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

22. Mai 1998 (22.05.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/05305

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. September 1997

(27.09.97)

NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 46 609.1

12. November 1996 (12.11.96)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖTTEL, Otto [DE/CH]; 6, route du Roule, CH-1723 Marly (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 10 D, CH-3182 Überstorf (CH).

WELLA AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: SELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT,

BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

(54) Title: COLORANT FOR PRODUCING METAMERIC EFFECTS ON KERATIN FIBRES

(54) Bezeichnung: FÄRBEMITTEL ZUR ERZEUGUNG VON METAMERIE-EFFEKTEN AUF KERATINFASERN

$$\begin{array}{c|c}
NR_1R_2 \\
N \\
NR_3R_4
\end{array}$$
(I)
$$\begin{array}{c}
R_6 \\
NR_7
\end{array}$$
(II)

(57) Abstract

The invention concerns a hair-colorant carrier compound which is characterized in that it contains as developer substance at least one diaminopyrazole of general formula (I) and as coupler substance at least one benzoxazine of general formula (II). The invention also concerns a hair-colorant containing this hair-colorant carrier compound, and a method of colouring hair using this hair-colorant.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Haarfarbträgermasse, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminopyrazol der allgemeinen Formel (I) und als Kupplersubstanz mindestens ein Benzoxazin der allgemeinen Formel (II) enthält, ein diese Haarfarbträgermasse enthaltendes Haarfärbemittel sowie ein Verfahren zum Färben von Haaren unter Verwendung dieses Haarfärbemittels.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moklau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

Beschreibung

Färbemittel zur Erzeugung von Metamerie-Effekten auf Keratinfasern

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung von Farbstoff-Vorstufen, die im oxidativen System System Färbungen von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, erzeugt, die bei diffusem Licht einen natürlichen Farbton, bei hellem Licht oder direkter Sonne dagegen deutliche rote bis blaue Reflexe ergeben (sogenannter Metamerie-Effekt).

Bekannt sind derartige Farbeffekte vor allem bei den Völkern im östlichen asiatischen Raum, wo die die Haarfarbe von Natur aus schwarz ist und im Sonnenlicht blaue Reflexe aufweist.

Auf dem Gebiet der Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwickler- und Kupplersubstanzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Haarfärbemittel zur Färbung im Naturtonbereich. Daneben lassen sich durch Kombination geeigneter Oxidationsfarbstoff-Vorstufen auch zeitgemäße modische Farbnuancen erzeugen.

Aufgrund von neuen Modetrends werden in verstärktem Maße abgewandelte Naturtöne, dies sind beispielsweise Brauntöne mit ausgeprägten Kupfer- oder Aubergine-Nuancierungen, gewünscht.

Neben der Erzeugung von Farbeffekten werden an Oxidationsfarbstoffe, die zur Behandlung menschlicher Haare vorgesehen sind, eine Vielzahl von zusätzlichen Anforderungen gestellt. So sollen die enthaltenen Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sowie nicht sensibilisierend sein. Ferner wird für die erzielten Haarfärbungen eine gute Licht-, Schweiß-, Dauerwell-, Säure-, Basenund Reibeechtheit gefordert. In jedem Fall müssen solche Haarfärbungen bei normaler, das heißt nicht übermäßiger, Einwirkung von Licht, Reibung oder chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens vier bis sechs Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwickler- und Kupplerkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Ein weiteres Problem besteht in der Praxis in dem in Abhängigkeit von der Haarbeschaffenheit unterschiedlichen Aufziehverhalten der Farbstoffe, wodurch eine ungleichmäßige Anfärbung der Haare erfolgt.

Normalerweise neigen die verwendeten Farbstoffe dazu, auf geschädigten Haarpartien stärker aufzuziehen als auf ungeschädigten.

Aus diesem Grund werden in der Regel die durch übliche

Alterungsprozesse und Umwelteinflüsse (zum Beispiel Sonnenlicht, Haarwäschen, Färbe- und Dauerwellbehandlungen) stärker geschädigten Haarspitzen intensiver gefärbt als der in der Regel ungeschädigte Haaransatz und die weniger geschädigten Haarpartien. Hierdurch kann ein unnatürliches, ungleichmäßiges und völlig unbefriedigendes Färbeergebnis bewirkt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, Haarfärbemittel zur Verfügung zu stellen, welche die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen und gleichzeitig eine Vielzahl von Farbreflexen ermöglichen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung einer Haarfarbträgermasse gemäß der vorliegenden Erfindung, welche eine Kombination aus bestimmten 4,5-Diaminopyrazolen und bestimmten Benzoxazinen enthält, die vorstehend beschriebene Aufgabenstellung in hervorragender Weise gelöst wird.

Die erfindungsgemäße Haarfarbträgermasse ermöglicht eine gleichmäßige und intensive Färbung von unterschiedlich vorgeschädigtem Haar, wobei das Haar Farbreflexe erhält, welche bei diffusem Licht kaum wahrnehmbar sind, während sie bei direkter Sonneneinstrahlung in verschiedenen Farbtönen mit teilweise metallischem Glanz erscheinen. Daneben zeichnen sich die erhaltenen Färbungen dadurch aus, daß sie bei diffusem Licht oder Kunstlicht in einem unauffälligen, naturnahen Ton erscheinen, während im direkten Sonnenlicht die genannten Farbreflexe auftreten, wobei nicht nur blaue Reflexe sondern auch eine Vielzahl weiterer Farbreflexe im hellroten bis blauvioletten Bereich erzeugt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Haarfarbträgermasse, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminopyrazol der allgemeinen Formel (I) und als Kupplersubstanz mindestens ein Benzoxazin der allgemeinen Formel (II) enthält,

WO 98/20847 PCT/EP97/05305

4

$$NR_{1}R_{2}$$

$$NR_{3}R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$NR_{8}R_{9}$$

$$(II)$$

wobei in der allgemeinen Formel (I) die Substituenten R1 bis R5 unabgängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Poly(hydroxy)alkylgruppe mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest bedeuten können; R1 und R2 sowie R3 und R4 jeweils ein heterocyclisches System bilden können; R1 oder R2 mit R3 oder R4 verbrückt sein kann; R5 einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest bedeuten kann und R5 mit R3 oder R4 verbrückt sein kann, während in der allgemeinen Formel (II) R6 gleich Wasserstoff oder einer verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen; R7 gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer geradkettigen oder verzweigten Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einem Benzylrest sein kann; und R8 und R9 unabhängig voneinander gleich einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer geradkettigen oder verzweigten Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einer geradkettigen oder verzweigten Poly(hydroxy)alkylgruppe mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen sein kann.

Vorzugsweise bedeuten in der Formel (I) R1und R2 Wasserstoff; R3 und R4 Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe bedeuten und R5 eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe oder eine Benzylgruppe.

In der allgemeinen Formel (II) haben die Restgruppen vorzugsweise die folgende Bedeutung: R6 gleich Wasserstoff oder einer Methylgruppe und R7, R8 und R9 gleich Wasserstoff.

Zur Erzeugung von speziellen Farbeffekten können dem Haarfärbemittel weitere Oxidationsfarbstoff-Vorstufen zugesetzt werden, beispielsweise Entwicklersubstanzen aus den Klassen der p-Phenylendiamine und p-Aminophenole, insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2-(2',5'-Diaminophenyl)ethanol, 2-(2',5'-Diaminophenoxy)ethanol, 4-Aminophenol, 4-Amino-2aminomethylphenol, 4-Amino-2-[(2'-hydroxyethyl)-aminomethyl]phenol, 4-Amino-3-methylphenol beziehungsweise deren Addukte mit organischen oder anorganischen Säuren, und Kupplersubstanzen aus den Klassen der m-Phenylendiamine, m-Aminophenole und Resorcine, insbesondere 2,4-Diamino-phenoxyethanol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2-Amino-4-(2'hydroxyethyl)-aminoanisol, 2-Amino-4-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-2methylphenol, 4-Amino-2-hydroxyphenoxy-ethanol, 4-Amino-5-fluor-2hydroxytoluol, 4-Amino-5-ethoxy-2-hydroxytoluol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 4,6-Dichlor-resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Hydroxy-1,2methylendioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylendioxybenzol, 4-Hydroxyindol, das Pyridinderivat 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin beziehungsweise deren Addukte mit organischen oder anorganischen Säuren sowie 1-Naphthol.

Zur Optimierung des Farbergebnisses können dem Haarfärbemittel weiterhin Verbindungen aus der Gruppe der direktziehenden Farbstoffe, beispielsweise 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 2-[(2'-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol oder Farbstoffe der allgemeinen Formel (III)

worin R10 Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe bedeutet, zugesetzt werden.

Weitere geeignete direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe werden in "Hair Dyes" von J. C. Johnson, Noyes Data Corp., Park Ridge, USA (1973) auf den Seiten 3 bis 91 und 113 bis 139 beschrieben (ISBN: 0-8155-0477-2).

Die erfindungsgemäße Farbträgermasse enthält die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Kombinationen von oxidativen Haarfarbstoffen und gegebenenfalls direktziehenden Farbstoffen als solche oder in Form von physiologisch verträglichen Salzen, beispielsweise Hydrochloride, Hydrobromide, Sulfate oder Tartrate oder im Fall von Phenolen als Alkaliphenolate.

Die Gesamtkonzentration an Farbvorstufen beträgt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent. Die Konzentration der einzelnen Haarfarbstoffe beträgt 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gewichtsprozent.

Darüberhinaus können in der Farbträgermasse noch übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit; Parfümöle; Komplexbildner; Netzmittel; Emulgatoren; Verdicker; Puffersysteme; Konservierungsstoffe; Pflegestoffe und andere vorhanden sein.

Die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Kombination von oxidativen Haarfarbvorstufen und gegebenenfalls direktziehenden Farbstoffen wird zur Färbung in einem geeigneten kosmetischen Träger appliziert und ermöglicht eine gleichmäßige Färbung vom Haaransatz bis zur Haarspitze im leicht abgewandelten Naturtonbereich, insbesondere aber Färbungen im Naturtonbereich mit modischen Reflexen.

Die vorzüglichen Eigenschaften der neuen Farbstoffkombinationen zeigen sich insbesondere auf durch Licht und Wetter geschädigtem oder auf dauergewellten Haaren. Die Oxidationsfarbstoffe verfügen dabei über eine sehr gute Auswaschbeständigkeit sowie eine hervorragende Lichtstabilität.

Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft daher auch ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, welches durch Vermischen der erfindungsgemäßen Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt wird.

Die Zubereitungsform für die Farbträgermasse sowie für das gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohle, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse).

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Haarfärbemittel wird durch Mischen der erfindungsgemäßen Farbträgermasse mit einem flüssigen Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt.

Die Farbträgermasse und das Oxidationsmittel werden hierbei im Gewichtsverhältnis von etwa 5:1 bis 1:3 miteinander vermischt, wobei ein Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 bis 1:2 besonders bevorzugt ist.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Haarfärbemittel stellt sich bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten Farbträgermasse mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimengen in der Farbträgermasse und die Säuremengen im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis beinflußt wird. Der pH-Wert des fertigen Haarfärbemittels liegt bei etwa 3 bis 11, vorzugsweise etwa 5 bis 9.

Für die Einstellung des jeweiligen pH-Wertes der Farbträgermasse und des Oxidationsmittels können je nach dem gewünschten pH-Wert organische und anorganische Säuren, wie zum Beispiel Phosphorsäure, Ascorbinsäure und Milchsäure, oder Alkalien wie zum Beispiel Monoethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Ammoniak, Natronlauge, Kalilauge oder Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan, verwendet werden.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man die vorstehend beschriebene Farbträgermasse unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm des erhaltenen gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittels auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumbromat in Form einer 1 bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wäßrigen Lösung in Betracht, wobei Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt wird.

Man läßt das erfindungsgemäße Haarfärbemittel bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluss an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken:

11

Beispiele

Beispiele 1 bis 6: Haarfärbelösungen mit einem basischen pH-Wert

Es wird folgende Färbelösung hergestellt:

10,0 g	Isopropanol
10,0 g	Natrium-laurylalkohol-diglykolethersulfat
	(28prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)
0,3 g	Ascorbinsäure
Хg	Farbvorstufen gemäß Tabelle 1
ad 100 g	Wasser, vollentsalzt

Zur Anwendung werden 10 g Haarfärbelösung mit 10 g Wasserstoffperoxid-Lösung (6prozentige wäßrige Lösung) gemischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel wird auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden die Haare mit Wasser gespült, shampooniert und getrocknet.

Die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	-	2	3	4	2	9
Farbvorstufe						
4,5-Diamino-1-(2'-	1,4 g	1,2 g	1,0 g	0,7 g	0,5 g	0,2 g
hydroxyethyl)-1H-pyrazol-)
sulfat						
2,5-Diaminotoluol-sulfat	,	1	0,2 g	0,7 g		0.7 a
2-(2',5'-Diaminophenyl)-	•	0,3 g) 	1,0 g	0,5 g
ethanol-sulfat)
6-Amino-2-methyl-3,4-	0,2 g		0,4 g	0,49	0,2 g	0.7 g
dihydro-2H-1,4-benzoxazin-)
hydrochlorid						
2,4-Diamino-1-(2'-hydroxy-	0,5 g			0,7 g	0,5 g	0,3 a
ethoxy)benzol-dihydrochlorid)

Tabelle1 (Fortsetzung)

Beispiel	1	2	3	4	5	9
Vorstufe						
2-Amino-4-[(2'-hydroxyethyl)-		0,3 g		1		
amino]anisol-sulfat						
3-Aminophenol		·	0,19		Į.	1
5-Amino-2-methylphenol	0,4 g	0,3 g	0,1 g	ı	0,4 g	ı
Resorcin	•	0,3 g	1	0,1 g	1	0,3 g
2-Methylresorcin	1	1	0,3 g	ı		1
Farbe auf gebleichtem	kastanie	rehbraun	dunkel-	dunkel-	dunkel-	dunkel-
Haar			braun	braun	braun	braun
Reflex	ziegelrot	karminrot rotviolett blauviolett aubergine stahlblau	rotviolett	blauviolett	aubergine	stahiblau

Beispiel 7: Haarfärbemittel in Cremeform

- 0,7 g 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat
- 1,2 g 4-Amino-2-aminomethyl-phenol-hydrochlorid
- 0,2 g 6-Amino-2-methyl-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazinhydrochlorid
- 0,2 g Resorcin
- 0,3 g m-Aminophenol
- 0,4 g 5-Amino-2-methyl-phenol
- 0,1 g 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol
- 15,0 g Cetylalkohol
- 3,5 g Natrium-laurylalkohol-diglykolethersulfat (28prozentige wäßrige Lösung)
- 3,0 g Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)
- 0,3 g Natriumsulfit, wasserfrei
- 75,1 g Wasser

100,0 g

10 g der vorstehenden Farbträgermasse werden kurz vor Gebrauch mit 10 ml Wasserstoffperoxidlösung (6prozentige wäßrige Lösung) vermischt. Anschließend trägt man die gebrauchsfertige Mischung auf blonde Naturhaare auf und läßt sie 30 Minuten lang bei 40 Grad Celsius einwirken. Danach wird das Haar mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar hat eine kastanienbraun Färbung mit kupferrotem Reflex erhalten.

100,0 g

15

Beispiel 8: Haarfärbemittel in Gelform

0,5 g 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat
1,0 g 2,5-Diaminophenylethanol-sulfat
0,6 g 6-Amino-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin-hydrochlorid
0,4 g Resorcin
0,1 g 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol
0,4 g Natriumhydroxid, fest
0,5 g Ascorbinsäure
7,0 g Isopropanol
3,0 g Glycerin
15,0 g Ölsäure
10,0 g Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)
61,5 g Wasser

Man vermischt kurz vor dem Gebrauch 50 g der vorstehend beschriebenen Haarfarbträgermasse mit 50 ml Wasserstoffperoxidlösung (6prozentige wäßrige Lösung) und läßt das Gemisch 30 Minuten lang auf blonde menschliche Haare einwirken. Danach wird mit Wasser gespült und sodann getrocknet. Man erhält eine intensiv braune Färbung mit einem Kupferreflex.

16

Beispiel 9: Haarfärbelösung mit einem sauren pH-Wert

- 1,2 g 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat
- 0,1 g 6-Amino-2-methyl-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin-hydrochlorid
- 0,4 g 5-Amino-2-methylphenol
- 0,2 g 2-Methylresorcin
- 0,3 g Ascorbinsäure
- 0,3 g Natriumlaurylethersulfat
- 1,1 g Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)
- 96,4 g Wasser

100,00 g

Der pH-Wert der Haarfärbelösung wird auf einen Wert von 6,8 eingestellt (wobei je nach Bedarf eine verdünnte Ammoniaklösung oder verdünnte Salzsäure verwendet wird).

Unmittelbar vor der Anwendung werden 20 Gramm der Haarfärbelösung mit 20 Gramm einer 6prozentigen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung (pH = 6,8) vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel (pH = 6,8) auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Das so behandelte Haar ist in einem dunklen Ton mit Auberginereflex gefärbt.

Alle Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

18

Patentansprüche

 Haarfarbträgermasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminopyrazol der allgemeinen Formel (I) und als Kupplersubstanz mindestens ein Benzoxazin der allgemeinen Formel (II) enthält,

wobei in der allgemeinen Formel (I) die Substituenten R1 bis R5 unabgängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Poly(hydroxy)alkylgruppe mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest bedeuten, oder R1 und R2 sowie R3 und R4 jeweils ein heterocyclisches System bilden, oder R1 oder R2 mit R3 oder R4 verbrückt ist, R5 einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest bedeutet oder R5 mit R3 oder R4 verbrückt ist, während in der allgemeinen Formel (II) R6 gleich Wasserstoff oder einer verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, R7 gleich Wasserstoff, einer verzweigten oder unverzweigten

Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer geradkettigen oder verzweigten Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einem Benzylrest, und R8 und R9 unabhängig voneinander gleich einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer geradkettigen oder verzweigten Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einer geradkettigen oder verzweigten Poly(hydroxy)alkylgruppe mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

- 2. Haarfarbträgermasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaminopyrazol der Formel (I) ausgewählt ist aus Verbindungen mit R1und R2 gleich Wasserstoff, R3 und R4 gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe oder einer Hydroxyethylgruppe und R5 gleich einer Methylgruppe, einer Ethylgruppe, einer Isopropylgruppe, einer Hydroxyethylgruppe oder einer Benzylgruppe.
- Haarfarbträgermasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Benzoxazin der allgemeinen Formel (II) ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (II) mit R6 gleich Wasserstoff oder einer Methylgruppe und R7, R8 und R9 gleich Wasserstoff.
- 4. Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich weitere Oxidationsfarbvorstufen aus der Gruppe bestehend aus p- Phenylendiaminderivaten oder m-Phenylendiaminderivaten und p- Phenylendiaminderivaten, m-Aminophenolen oder Resorcinen enthalten sind.

- Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4. dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlichen weiteren Oxidationsfarbvorstufen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2,5-Diaminotoluol, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2',5'-Diaminophenoxy)ethanol, 4-Aminophenol, 4-Amino-2aminomethylphenol, 4-Amino-2-[(2'-hydroxyethyl)-aminomethyl]phenol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4-Diamino-phenoxy-ethanol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-aminoanisol, 2-Amino-4-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-hydroxyphenoxy-ethanol, 4-Amino-5-fluor-2-hydroxytoluol, 4-Amino-5-ethoxy-2-hydroxytoluol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 4,6-Dichlor-resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Hydroxy-1,2methylendioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylendioxybenzol, 4-Hydroxyindol, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin oder deren Addukten mit organischen oder anorganischen Säuren sowie 1-Naphthol.
- Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich direktziehende Farbstoffe enthalten sind.
- Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haarfarbstoffe in einem geeigneten kosmetischen Träger angewendet werden.
- Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtkonzentration der Farbstoffe 0,1 bis10 Gewichtsprozent beträgt.

- Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß darin weitere übliche kosmetische Zusätze enthalten sind.
- Haarfärbemittel, dadurch gekennzeichnet, daß es unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen einer Haarfarbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einem Oxidationsmittel erhalten wird.
- Haarfärbemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß
 die Haarfarbträgermasse mit dem Oxidationsmittel in einem
 Verhältnis von 5:1 bis 1:3 vermischt wird.
- Haarfärbemittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Haarfärbemittels gleich 3 bis 11 ist.
- 13. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 9 bis 12 auf das Haar aufgetragen wird, bei einer Temperatur von 15 bis 50°C 10 bis 45 Minuten lang einwirken gelassen wird, das Haar anschließend mit Wasser gespült wird, gegebenenfalls schamponiert wird und sodann getrocknet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No PCT/EP 97/05305

A. CLASSI	IFICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/13		
1100	NOTRY/ 13	•	•
		anti-ana attino	
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific SEARCHED	ation and IPC	
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classification	ion symbols)	
IPC 6	A61K		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields sea	arched
Electronic d	late base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical, search terms used)	
<u> </u>			
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	avant nascanas	Relevant to claim No.
Calegory	Onation of document, with indication, where appropriate, of the re-	evan passages	neevan to claim no.
A	EP 0 728 464 A (L'OREAL) 28 Augu	st 1996	1-13
	see page 2, line 43 - page 3, li		
	see page 5, line 30 - line 32; c	laims	
Α	DE 44 22 603 A (WELLA) 4 January see the whole document	1996	1–13
Α	DE 19 40 085 A (FA. L'OREAL) 19	February	1-13
	see the whole document		
ļ			
			<u>.</u>
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in	n annex.
° Special ca	ategories of cited documents :	"T" later document published after the inter	national filing date
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	
"E" earlier o	document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the c	
which	"L" document which may throw doubte on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention		
	n or other special reason (as specified) ent referding to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an Involve an Involve and Involved with one or mo	ventive step when the ore other such docu-
"P" docume	means ent published prior to the international filing date but	ments, such combination being obvious in the art.	us to a person skilled
	han the priority date claimed	"&" document member of the same patent	
	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sea	штероп
1	2 January 1998	21/01/1998	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Name and r	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Fischer, J.P.	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intel anal Application No PCT/EP 97/05305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication - date
EP 728464 A	28-08-96	FR 2730924 A	30-08-96
		DE 69600042 D	04-09-97
		DE 69600042 T	20-11-97
DE 4422603 A	04-01-96	BR 9502946 A	12-03-96
		DE 59500205 D	05-06-97
		EP 0692245 A	17-01-96
		ES 2083941 T	01-05-96
		JP 8012540 A	16-01-96
DE 1940085 A	19-02-70	BE 737265 A	09-02-70
		CA 974993 A	23-09-75
		CA 987594 A	20-04-76
		CH 511605 A	31-08-71
		CH 513903 A	15-10-71
		FR 2015589 A	30-04-70
		GB 1245524 A	08-09-71
		GB 1245525 A	08-09-71
		GB 1245526 A	08-09-71
		LU 56703 A	13-02-70
		NL 6912084 A,B	17-02-70
		US 3690810 A	12-09-72

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter onales Aktenzeichen PCT/EP 97/05305

A. KLASS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61K7/13		
		·	·
Nach der Ir	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
	ERCHIERTE GEBIETE	No.1	
IPK 6	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo A61K	ne)	
Recherchie	arte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während d	er Internationalen Recherche konsultierte elektronische Dalenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	EP 0 728 464 A (L'OREAL) 28.Augus siehe Seite 2, Zeile 43 - Seite 3 58 siehe Seite 5, Zeile 30 - Zeile 3	3, Zeile	1–13
	Ansprüche 1,3,6		
Α	DE 44 22 603 A (WELLA) 4.Januar 1 siehe das ganze Dokument	1996	1-13
A	DE 19 40 085 A (FA. L'OREAL) 19.6 1970 siehe das ganze Dokument 	Februar	1-13
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Slehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber i "E" älteres Anme	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden utung; die beanspruchte Erfindung
schei ander soll of ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe	antlichung, die geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren Im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ider die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	kann allein aufgrund dieser Veröffentlis erfinderischer Tätigkeit beruhend betre "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeit kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitgiled derseiben	ichtet werden utung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist
	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	
1	12.Januar 1998	21/01/1998	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Fischer, J.P.	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlicht. "en, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 97/05305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 728464 A	28-08-96	FR 2730924 A DE 69600042 D DE 69600042 T	30-08-96 04-09-97 20-11-97
DE 4422603 A	04-01-96	BR 9502946 A DE 59500205 D EP 0692245 A ES 2083941 T JP 8012540 A	12-03-96 05-06-97 17-01-96 01-05-96 16-01-96
DE 1940085 A	19-02-70	BE 737265 A CA 974993 A CA 987594 A CH 511605 A CH 513903 A FR 2015589 A GB 1245524 A GB 1245525 A GB 1245526 A LU 56703 A NL 6912084 A,B US 3690810 A	09-02-70 23-09-75 20-04-76 31-08-71 15-10-71 30-04-70 08-09-71 08-09-71 08-09-71 13-02-70 17-02-70 12-09-72

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
П отнер.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.